Ueber die

Einwirkung von Aluminiumchlorid

auf

Benzolhomologe mit längeren Seitenketten

und auf

die drei Xylole.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Robert Heise

aus Berlin.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1891.

Referent: **Prof. Dr. Michaelis.**

Seinem hochverehrten Lehrer und väterlichen Berather,

dem Geheimen Regierungsrathe

Herrn Professor Dr. **Eugen Sell**

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0063

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol mit einem Alkylhaloide erhält man bekanntlich gleichzeitig mehrere Derivate, die durch Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Benzols durch den betreffenden Alkylrest entstehen.

Beim weiteren Studium dieser wichtigen, nach ihren Entdeckern C. Friedel und J. M. Crafts[1] benannten Reaction hat es sich nun herausgestellt, dass auch die bei diesem chemischen Vorgange neu gebildeten Benzolhomologen einer weiteren Umsetzung durch Aluminiumchlorid fähig sind.

Genannte Beobachtung wurde fast gleichzeitig von Anschütz und Immendorff[2] und von Jacobsen[3] eingehender untersucht. Dieselben wiesen in ihren hauptsächlich Methylhomologe betreffende Arbeiten nach, dass durch Aluminiumchlorid ein Abbau der Seitenketten veranlasst wird, wodurch einerseits niedere Homologe des Ausgangskohlenwasserstoffes entstehen, andererseits aber durch Uebertragung der abgebauten Seitenketten auf andere Moleküle auch höhere Homologe gebildet werden. Diese Wiederanlagerung wird bei den methylirten Benzolen mit zunehmender Substitution unvollständig, und es tritt eine Entwickelung von Methylchlorid auf.

---

[1] Compt. rend. 84, p. 1392 und 1450.
[2] Ber. Dt. chem. Ges. XVII, p. 2816.
[3] „ „ „ „ XVIII, p. 338.

Anschütz und Immendorff geben in ihrer zweiten Veröffentlichung[1] eine übersichtliche Zusammenstellung der bisher erhaltenen Resultate.

Der Reactionsmechanismus ist sowohl bei dieser Umkehrung, wie bei der Friedel-Crafts'schen Synthese bisher unbekannt geblieben. Während Friedel und Crafts annehmen, dass intermediär Benzolwasserstoff durch minder gechlortes Aluminium substituirt werde, ist es nach den Arbeiten Gustavson's[2] sehr wahrscheinlich, dass zunächst additionelle Verbindungen von Kohlenwasserstoff und Aluminiumchlorid entstehen.

Der Abbau von Seitenketten kann nach Jacobsen durch gleichzeitige Einwirkung eines Chlorwasserstoffstromes bedeutend erleichtert werden.

Von den Methylhomologen des Benzols sind bisher das Toluol, m-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Durol, Penta- und Hexamethylbenzol bezüglich ihres Verhaltens gegen Aluminiumchlorid eingehend untersucht worden, während die Homologen mit längeren Seitenketten in dieser Richtung eine nur spärliche Bearbeitung gefunden haben.

Anschütz und Immendorff[3] zersetzten das Aethylbenzol in der Absicht, die Frage über das Verhalten höher alkylirter Benzole gegen Aluminiumchlorid zu entscheiden. Sie arbeiteten bei einer, dem Siedepunkte des Aethylbenzols nahe gelegenen Temperatur und kamen zu dem Resultate, dass eine einfache Uebertragung der Seitenkette stattfindet, d. h. dass eine dem Benzol annähernd aequivalente Menge Diaethylbenzol entsteht. Ausserdem erhielten sie geringe Mengen höher siedender Producte.

Bei einer gleichartigen Zersetzung des Cymols entwichen unter heftiger Reaction grosse Mengen eines mit leuchtender Flamme brennenden Gases, das von Brom

[1] Ber. Dt. chem. Ges. XVIII, p. 657.
[2] „ „ „ „ XI, p. 1841.
[3] Ann. d. Chemie 235, p. 189.

nur in untergeordneter Menge zurückgehalten wurde. Das flüssige Reactionsproduct enthielt beträchtliche Mengen Toluol. Die höher siedenden Antheile gingen zu wenig constant über, als dass durch Fractioniren eine Trennung hätte erreicht werden können. Auch wurden beträchtliche Mengen eines hochmolecularen, beim höheren Erhitzen verkohlenden Rückstandes erhalten.

Ueber das Aethylbenzol liegt noch eine Angabe Jacobsen's[1] vor, wonach derselbe aus 100,0 Aethylbenzol durch gleichzeitige Einwirkung von Aluminiumchlorid und eines Salzsäurestromes 36 g reines Benzol enthielt.

Schon das abweichende Verhalten des Cymols lässt es fraglich erscheinen, ob das beim Aethylbenzol erhaltene Resultat auch für höhere Homologe giltig ist. Erwägt man ferner, dass manche Alkylgruppen durch Aluminiumchlorid eine moleculare Umlagerung erfahren, sowie auch, dass die höheren Benzolhomologen zum Theil mittelst der Friedel-Crafts'schen Synthese aufgebaut werden können, während andere auf diesem Wege bisher nicht gewonnen worden sind, so bietet fast jedes der in ihrer Zusammensetzung zwischen dem Aethylbenzol und dem Cymol liegenden Benzolhomologen einen Fall für sich und ist es schlechterdings nicht möglich, mehr als Muthmassungen über das Verhalten des einen, oder des anderen dieser Körper gegen Aluminiumchlorid auszusprechen. Gewissheit aber kann nur durch Untersuchung jedes einzelnen derselben erlangt werden.

Einige der wichtigsten Benzolhomologen mit längeren Seitenketten in dieser Richtung zu prüfen war der Zweck der folgenden Arbeit.

Es wurden untersucht:

1. Aethylbenzol,
2. Cumol (Isopropylbenzol),
3. Normalpropylbenzol,
4. Normalbutylbenzol.

[1] Ber. XVIII, p. 344.

Ausserdem wurde das ortho-Xylol und im Anschlusse daran seine beiden Isomeren der Einwirkung des Aluminiumchlorids ausgesetzt.

Die folgenden Versuche habe ich mit der bereits erwähnten Jacobsen'schen Modification ausgeführt, indem während der ganzen Versuchsdauer ein Strom trockenen Chlorwasserstoffs durch das Reactionsgemisch geleitet wurde.

Die bisherige Gepflogenheit, bei einer dem Siedepunkte des zu untersuchenden Körpers nahe liegenden Temperatur zu arbeiten, erwies sich für die vorliegenden Fälle nicht als zweckmässig. Einige mit Aethylbenzol, n-Propylbenzol und Cymol gemachte Vorversuche liessen erkennen, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur eine, wenn auch langsame Zersetzung stattfindet. Bei Temperaturen hingegen, die 100° wesentlich überschreiten, verliert die Reaction in Folge starker Harzbildung wesentlich an Deutlichkeit.

Nachstehende Versuche wurden daher durchgängig im Wasserbade bei 100° ausgeführt und nur in den Fällen, in welchen sich eine besondere Veranlassung dazu bot, wurde auch bei anderen Temperaturen gearbeitet. Der Apparat, welcher zur Ausführung der Versuche diente, wird durch die am Schlusse stehende Tafel veranschaulicht.

Bevor das Chlorwasserstoffgas in das Reactionsgemisch tritt, passirt es die mit conc. Schwefelsäure beschickten Trockenflaschen a und b sowie ein mit Aluminiumchlorid gefülltes Trockenrohr c. Zur Aufnahme des Reactionsgemisches ist der Kolben d bestimmt. In der Vorlage e sammeln sich die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Destillationsproducte an. Das U-Rohr f wird mit einer Kältemischung umgeben. Die Flaschen g und h enthalten Wasser zur Absorption des entweichenden Salzsäuregases. Bei i werden event. entstehende Gase aufgefangen.

Vor Beginn der Versuche, d. h. vor Erwärmung des Reactionsgemisches wurde zunächst die Luft aus dem Apparate durch Chlorwasserstoffgas verdrängt. Nach Unterbrechung derselben wurde stets zuerst der Inhalt des U-Rohres auf seine Flüchtigkeit geprüft und zwar in

der Weise, dass das Rohr in warmes Wasser getaucht wurde, nachdem die eine Kautschukverbindung durch einen Quetschhahn geschlossen und die andere mit einem kurzen Gasentbindungsrohre versehen worden war.

I. Aethylbenzol,

Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff.

Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylbenzol ist, wie oben angegeben, von Anschütz und Immendorf bereits ein ausführlicher Versuch beschrieben worden. Da jedoch die folgende Versuchsreihe unter Mitwirkung von Chlorwasserstoff ausgeführt werden sollte, so erschien es nicht überflüssig, auch das Aethylbenzol mit dieser Abänderung zu untersuchen und die Resultate kurz mitzutheilen.

Aethylbenzol kann durch die Friedel-Crafts'sche Reaction aus Benzol und Aethylbromid erhalten werden. Von den gleichzeitig entstehenden Homologen ist es durch fractionirte Destillation leicht trennbar. Das nach dieser Methode hergestellte Ausgangsmaterial destillirte zwischen 135,5° bis 136,5°.

Es wurden zwei Versuche mit je 50 g Material angestellt und zwar bei 100° und beim Siedepunkte des Aethylbenzols.

Als der erste Versuch nach 10 Stunden unterbrochen wurde, war das Reactionsproduct gelbbraun gefärbt und fluorescirte blau.

Der bei 136° ausgeführte Versuch wurde schon nach 2 Stunden unterbrochen, da die Menge des sich bildenden Benzols trotz erhöhter Temperatur nicht mehr wesentlich zunahm. Der Kolbeninhalt war hier dunkelbraun gefärbt und fluorescirte stark. Es sei noch bemerkt, dass im vorliegenden Falle zwischen dem Kolben d und dem Kühler

ein auf 75—85° erwärmter, schräg aufsteigender Kühler geschaltet wurde, um die höher als Benzol siedenden Producte dem Reactionskolben wieder zuzuführen.

In beiden Fällen wurde nun das Product der Einwirkung durch Wasser zersetzt, gewaschen und nach dem Trocknen durch eine erste Destillation im Vacuum vom Theer getrennt. Die hierauf folgende fractionirte Destillation zerlegte es in folgende Theile:

		I. Versuch.	II. Versuch.
I. Fraction	S.-P. 80—90°	15,0 g	14,0 g
II. „	„ 130—140°	9,0 „	8,0 „
III. „	„ 175—190°	19,0 „	12,0 „
IV. „	„ 205—225°	1,5 „	4,0 „
V. „	„ über 225°		1,0 „

Die Menge der entstandenen theerigen Substanz betrug beim ersten Versuche 1,0, beim zweiten 2,5 g.

I. Fraction S.-P. 80—90° hatte sich fast ausschliesslich in der Vorlage bezw. U-Röhre verdichtet. Sie erwies sich als aus reinem Benzol bestehend.

II. Fraction S.-P. 130—140° enthält das nicht zersetzte bezw. regenerirte Aethylbenzol. Sie wurde bei beiden Versuchen ohne Erfolg auf Xylole geprüft. Die Oxydationsversuche gaben ausschliesslich Benzoësäure.

III. Fraction S.-P. 175—190°. Wie schon Anschütz und Immendorff gezeigt haben, sind in dieser Fraction zwei Diaethylbenzole enthalten. Die Producte der Oxydation waren Tere- und Isophtalsäure und zwar erstere in bedeutend grösserer Menge als die letztere. Die den Säuren entsprechenden Mengen Para- bezw. Metadiaethylbenzol sind die nämlichen, welche Voswinkel[1] durch directe Synthese erhalten hat.

IV. Fraction S.-P. 205—225° endlich wurde nur beim zweiten Versuche näher geprüft. Da in diesem Fractionsintervalle die Siedepunkte der Triaethylbenzole liegen, so wurde dieselbe analysirt.

[1] Rostocker Diss. 1889.

0,2773 g Substanz gaben:

0,9010 g	CO_2	gleich	0,2457 g C.
0,2792 „	H_2O	„	0,0310 „ H.

berechnet auf: $C_{12}H_{18}$	gefunden:
C = 88,89 %	88,61 %
H = 11,11 %	11,18 %

Die Zahlen ergeben, dass hier nach Analogie der directen Synthese Triaethylbenzole gebildet worden sind.

Bringt man den recht erheblichen Verlust in Rechnung, den das Reactionsproduct durch die vielen nothwendigen Operationen erleidet, so stimmen beide Resultate mit demjenigen überein, welches Anschütz und Immendorff ohne gleichzeitige Anwendung eines Chlorwasserstoffstromes erhalten haben, indem sich aus denselben ergiebt, dass die Aethylgruppe glatt übertragen wird und von den Diaethylbenzolen hauptsächlich die Para-, in geringerer Menge die Metaverbindung gebildet wird.

Ferner fällt es bei Betrachtung der Zahlen noch auf, dass die hohe Temperatur des zweiten Versuches neben einer etwas stärkeren Verharzung die Bildung der höheren Homologen begünstigt hat, während die Menge der Diaethylbenzole entsprechend zurückgegangen ist.

II. Cumol (Isopropylbenzol),

Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff.

Das Isopropylbenzol ist, dem Aethylbenzol analog, durch die Aluminiumchloridreaction darstellbar[1]. Zur Gewinnung des Kohlenwasserstoffes wurde nach einigen Vorversuchen in folgender Weise verfahren. In einem 150 ccm fassenden Fractionirkolben wurden 15,0 Aluminium-

[1] Gustavson. Ber. Dt. chem. Ges. XI, p. 1251.

chlorid mit 40 g Benzol übergossen und durch einen Kugeltrichter etwa 20 ccm eines Gemisches von 30,0 Benzol und 50 g Isopropylbromid eingetragen. Sobald die Reaction begonnen hatte, wurde der Kolben in Eiswasser gesetzt und mit einer Absorptionsflasche für den sich entwickelnden Bromwasserstoff verbunden. Der Rest des Gemisches wurde nun langsam hinzugegeben. Als nach einigen Stunden die Reaction beendigt war, wurde noch etwas erwärmt und das Reactionsproduct in bekannter Art weiter verarbeitet. Obiges Quantum lieferte durchschnittlich 22 g reines Cumol, S.-P. 150—153°.

Es sei hier noch eines Versuches gedacht, das Cumol nach der Vorschrift Liebmann's[1] aus Benzalchlorid und Zinkmethyl darzustellen. Liebmann giebt an, dass die Hauptmenge des erhaltenen Destillates zwischen 151—154° übergehe.

Diese Angabe muss ich zwar vollständig bestätigen; doch möchte ich hinzufügen, dass die thatsächliche Menge des flüssigen Antheiles, über welche Liebmann keine Mittheilung macht, ziemlich gering ist. Aus 50 g Zinkmethyl und 75 g Benzalchlorid konnten nur etwa 7,5 g reines Cumol erhalten werden.

I. Versuch.

Nachdem die Luft aus dem mit 70 g Cumol und 14 g Aluminiumchlorid beschickten Apparate durch Chlorwasserstoffgas verdrängt worden war, wurde das den Zersetzungskolben enthaltende Wasserbad zum Sieden erhitzt. Bald trat eine langsame, aber regelmässige Gasentwickelung ein. Die Bildung des Destillates (Benzol) war gegenüber derjenigen beim Aethylbenzol auffallend schnell. Als nach 4stündiger Einwirkung sich nur noch wenig Gas entwickelte, wurde der Versuch abgebrochen.

[1] Ber. Dt. chem. Ges. XIII, p. 45.

Das Gas.

Die Menge des entstandenen Gases betrug ca. 1300 ccm. Dasselbe brannte mit leuchtender, nicht grün gesäumter Flamme und wurde von Brom nicht absorbirt. Bei der weiteren Untersuchung dieses Gases musste berücksichtigt werden, dass dasselbe Benzoldampf mit sich führte und auch noch etwas event. im Apparate zurückgebliebene atmosphärische Luft enthalten konnte. Es wurde deshalb zunächst in ein Absorptionsrohr gebracht und nacheinander mit rauchender Schwefelsäure und einer alkalischen Lösung von Pyrogallol behandelt.

Die Analyse wurde im Bunsen'schen Verbrennungs-Eudiometer ausgeführt.

	Vol.	Druck.	Temp. C°.	Vol. b. 0° und 1 m Druck.
Angewandtes Gas . . .	71,0	0,1490	15,5	10,45 = a
Nach Zusatz von Luft .	457,0	0,5385	15,5	236,85 = b
„ „ „ O . .	524,1	0,6055	15,3	307,42 = c
„ der Verbrennung .	495,7	0,5773	15,5	276,25 = d
„ Absorption d. CO_2	464,0	0,5440	15,6	242,92 = e
„ Zulassung von H .	595,0	0,6765	15,8	391,29 = f
„ der Verbrennung .	419,0	0,5000	15,8	200,98 = g

$a = V = 10{,}45$ oder 2,000

$(d-e) = V_k = 33{,}33$ „ 6,378

$(c-d) = V_c = 31{,}17$ „ 5,966

$e - \frac{1}{3}(f-g) - 0{,}7904\,(b-a) = V_n = 0{,}57$

daraus berechnet sich das Kohlenstoffvolumen v_k nach der Formel:

$$v_k = \frac{V_k}{2} = 3{,}189.$$

Da der für V_n gefundene Werth in der Grenze der Beobachtungsfehler liegt, so wird das Wasserstoffvolumen v_w durch folgende Gleichung ermittelt:

$$v_w = 2\,(V_c - V) = 7{,}932.$$

Es sind somit zu 2 Volumina condensirt:

Kohlenstoff = 3,189 Vol.
Wasserstoff = 7,932 „

Eine zweite Analyse gab:

Kohlenstoff = 3,084 Vol.
Wasserstoff = 8,152 „

Das Verhalten des Gases hat gezeigt, dass es ein gesättigter Kohlenwasserstoff ist, und aus der Analyse ergiebt sich, dass demselben die Formel des Propans $C_3 H_8$ zukommt.

Das Entstehen von Propan bei dieser Reaction wird durch eine Erklärung verständlich, die Friedel und Crafts[1] für die Bildung von Hydrüren bei ähnlichen Zersetzungen gegeben haben. Sie nehmen an, dass die intermediären Verbindungen von minder gechlortem Aluminium mit aromatischen Resten durch Hitze zersetzt werden. Es entsteht „Aluminiumchlorür", welches der Salzsäure Chlor unter Regenerirung von Aluminiumchlorid entzieht; der hierdurch frei werdende Wasserstoff veranlasst die Bildung von Reductionsproducten. Die Menge des im vorliegenden Falle entstandenen Theers (7,0) lässt darauf schliessen, dass eine Zersetzung in diesem Sinne reichlich stattgefunden hat und hierdurch ein Theil des als Zwischenproduct auftretenden Isopropylchlorids eine Reduction zu Propan erfahren hat.

Das flüssige Reactionsproduct.

Die Vorlage und das U-Rohr enthielten keine niedriger als Benzol siedende Substanzen.

Der Inhalt des Zersetzungskolbens war dunkelbraun und fluorescirte sehr stark blau. Nach dem Waschen und Trocknen blieben 40,0 Flüssigkeit, die zunächst im Vacuum abdestillirt und dann fractionirt wurden.

[1] Compt. rend. 100, p. 692—98.

Einschliesslich des Vorlageninhaltes wurden folgende Fractionen aufgefangen:

I.	Fraction S.-P.	80—90°	24,0 g
II.	„ „	145—158°	13,0 „
III.	„ „	195—210°	14,0 „
IV.	„ „	über 210°	3,0 „
		Theer	7,0 „

I. Fraction S.-P. 80—90°. Diese Fraction bestand aus reinem Benzol, welches durch seinen Siedepunkt und durch die Fähigkeit, in einer Kältemischung zu krystallisiren und oberhalb 0° wieder zu schmelzen, als solches nicht erkannt wurde.

Eine Fraction zwischen 90 und 145°, die etwa vorhandenes Toluol bezw. Xylol hätte enthalten müssen, war vorhanden.

II. Fraction S.-P. 145—158° enthielt unverändertes Cumol. Die Oxydation lieferte ausschliesslich eine Substanz, die sich durch ihre Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und ihren bei 120° liegenden Schmelzpunkt als Benzoësäure erwies. Zur weiteren Identificirung des Cumols wurde das für letzteres charakteristische, in heissem Wasser schwerer als in kaltem lösliche Strontiumsulfonat hergestellt.

III. Fraction S.-P. 195—210°. In dieser Fraction waren ihrem Siedepunkte nach Diisopropylbenzole zu erwarten. Die Elementaranalyse lieferte den letzteren entsprechende Zahlen.

0,2613 g Substanz gaben:

0,8516 g	CO_2	gleich	0,2323 g C
0,2588 „	H_2O	„	0,0288 „ H

berechnet auf $C_{12}H_{18}$:	gefunden:
C = 88,89 %	88,88 %
H = 11,11 %	11,00 %

Nachdem sich die procentische Zusammensetzung als diejenige der Diisopropylbenzole erwiesen hatte, wurden 5,0 der Fraction behufs Ortsbestimmung der Seitenketten

mit verdünnter Salpetersäure (1:3) oxydirt. Schon während des Kochens schied sich eine reichliche Menge Säure ab, die sich beim Abkühlen der Flüssigkeit nach beendeter Oxydation noch beträchtlich vermehrte. Das entstandene Säuregemisch wurde, nachdem es durch Reduction mit Zinn und Salzsäure von den Nitrosäuren befreit worden war, der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei es sich von einbasischen Säuren frei erwies. Durch Untersuchung der mittelst ihrer Baryumsalze getrennten zweibasischen Säuren auf ihre Löslichkeit, Krystallform und den Schmelzpunkt ihrer Dimethyläther ergab sich, dass diese aus Isophtalsäure in etwas grösserer und Terephtalsäure in etwas geringerer Menge bestanden.

Die weitere Charakterisirung der Diisopropylbenzole durch Darstellung einiger Derivate wurde erst später, im Anschlusse an eine kürzlich erschienene Veröffentlichung Uhlhorn's[1] ausgeführt. Nach letzterem sind die als Nebenproduct bei der Cumoldarstellung entstehenden Diisopropylbenzole eine Mischung der Meta- und Orthoverbindung.

Die auffällige Erscheinung, dass bei den durch Uebertragung der Seitenkette gewonnenen Diisopropylbenzolen an Stelle der bei der directen Synthese entstandenen Orthoverbindung Paradiisopropylbenzol gefunden worden war, veranlasste mich, auch meine Rückstände von der Cumolbereitung eingehender zu prüfen.

Zunächst oxydirte ich einen Theil der zwischen 200 und 210° aufgefangenen Fraction mit verdünnter Salpetersäure. Neben Spuren einbasischer Säure war Iso- und Terephtalsäure gebildet worden. Orthophtalsäure wurde nicht gefunden.

Ein anderer Theil der Fraction (20,0) wurde sulfurirt und in Baryumsalz übergeführt. Neben schwerer löslichem m-Sulfonate wurde ein leicht lösliches Salz erhalten.

[1] Ber. Dt. chem. Ges. XXIII, p. 3142.

Letzteres, sowie das daraus hergestellte Kupfersalz und das Sulfamid stimmten mit den von Uhlhorn als Orthoderivate bezeichneten vollkommen überein. Der aus dem Sulfamide durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre abgespaltene Kohlenwasserstoff hingegen lieferte, wie es nach dem ersten Versuche zu erwarten stand, bei der Oxydation Terephtalsäure. Dieselbe wurde durch ihre Unlöslichkeit in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, besonders aber durch den bei 140° schmelzenden, aus Alkohol in flachen Nadeln krystallisirenden Dimethyläther als solche erkannt.

Die Uhlhorn'schen Orthoverbindungen sind nach diesem Ergebnisse als Abkömmlinge des Paradiisopropylbenzols aufzufassen.

Metadiisopropylbenzol war, den Quantitäten der Baryumsulfonate nach, in merklich grösserer Menge als die Paraverbindung vorhanden.

In Rücksicht auf eine Arbeit, welche von Herrn C. Friedel zur Zeit im Rostocker Universitäts-Laboratorium über die Diisopropylbenzole ausgeführt wird, glaube ich weitere Angaben nicht machen zu dürfen, jedoch bin ich durch eine persönliche Mittheilung in der Lage, schon jetzt sagen zu können, dass Herr Friedel zu dem gleichen Resultate gelangt ist.

Die durch Uebertragung der Seitenkette erhaltenen Diisopropylbenzole stimmen also mit den durch die Synthese direct erhaltenen sowohl qualitativ als auch quantitativ vollkommen überein.

II. Versuch.

Da es sich voraussehen liess, dass eine Zersetzung bei niedrigerer Temperatur auch eine geringere Verharzung zur Folge haben würde, so musste auch die Bildung von Propan entsprechend zurücktreten, falls diese thatsächlich mit der Harzbildung im Zusammenhange steht. Um über

diese Frage Aufschluss zu erhalten, wurde ein zweiter Versuch bei 50° C. ausgeführt.

40 g Cumol und 8 g Aluminiumchlorid entwickelten innerhalb einer 6stündigen Versuchsdauer nur etwa 50 ccm Propan.

Das flüssige Reactionsproduct war hellgelb und fluorescirte schwach. Es wurden daraus erhalten:

ca. 7,5 g Benzol,
„ 13,5 „ Cumol,
„ 14,0 „ Diisopropylbenzole,
„ 0,5 „ höher sied. Kohlenwasserstoffe,
„ 0,5 „ Theer.

Der Versuch lässt darüber nicht im Zweifel, dass durch Herabsetzung der Temperatur mit der Harzbildung zugleich die Propanmenge auf eine geringe Grösse zurückgegangen ist, während andererseits das Verhältniss der entstandenen Diisopropylbenzole zum Benzol darauf hinweist, dass nunmehr auch hier eine glatte Uebertragung der Seitenkette stattgefunden hat.

III. Normalpropylbenzol,

Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff.

Das Verhalten dieses Kohlenwasserstoffes gegen Aluminiumchlorid bietet ein ganz besonderes Interesse. Gustavson[1] hat nämlich gefunden, dass bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Normalpropylbromid und Benzol Isopropylbenzol entsteht. Der Verlauf dieser Reaction wurde später durch Kekulé und Schrötter[2] aufgeklärt, welche nachwiesen, dass normales Propylbromid durch Aluminiumchlorid zunächst in die Isoverbindung umgelagert wird.

[1] Ann. der Chemie 149, p. 324.
[2] Ber. Dt. chem. Ges. XI, p. 1251.

Das Ausgangsmaterial zu den folgenden Versuchen wurde nach der von Fittig, Schäffer und König[1] angegebenen Vorschrift aus Brombenzol und n-Propylbromid mittelst Natrium dargestellt.

I. Versuch. Einwirkung bei 100°.

50 g n-Propylbenzol wurden mit 10 g Aluminiumchlorid im Chlorwasserstoffstrome während 6 Stunden auf 100° erwärmt.

Das dunkelgelb gefärbte Reactionsproduct gab bei der üblichen Verarbeitung (incl. Inhalt der Vorlagen) folgende Fractionen:

I.	Fraction	S.-P. 80—90°	13,0 g
II.	„	„ 145—165°	6,0 „
III.	„	„ 195—225°	18,0 „
IV.	„	„ über 225°	3,0 „
		Theer	1,0 „

Ein zweiter Versuch gab ähnliche Zahlen.

Bemerkbare Gasentwickelung hatte nicht stattgefunden.

I. Fraction S.-P. 80—90° bestand auch in diesem Falle aus reinem, krystallisirbarem Benzol.

Wie beim Aethylbenzol und Cumol konnten Methylhomologe auch hier nicht nachgewiesen werden.

II. Fraction S.-P. 145—165°. In diesem Antheile musste das nicht angegriffene, bezw. regenerirte Propylbenzol vorhanden sein. Da nun Normalpropylbromid durch Aluminiumchlorid zu Isopropylbromid umgelagert wird, bezw. aus beiden Propylbromiden dasselbe Isopropylbenzol entsteht, so war anzunehmen, dass regenerirtes Propylbenzol in der Form der Isoverbindung $C_6H_5-CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ auftreten werde.

Um über die Componenten Aufschluss zu erhalten, wurde dieser Antheil nochmals fractionirt. Die bis 155°

[1] Ber. Dt. chem. Ges. XII, p. 2479.

übergehende Portion, welche trotz äusserst vorsichtigen Destillirens nur ca. 0,5 g betrug, musste das bei 151—52° siedende Cumol in vorwiegender Menge enthalten. Dieselbe wurde sulfurirt. Das Strontiumsulfonat zeigte nicht die für das cumolsulfosaure Salz charakteristische Eigenschaft, in kaltem Wasser leichter löslich zu sein als in heissem. Kalt gesättigte Lösung blieb beim Erhitzen klar. Bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, gab sie beim Erkalten einen festen Krystallbrei.

Das Baryumsulfonat des Cumols krystallisirt in dünnen, glänzenden Blättchen, während das aus obiger Sulfosäure dargestellte Salz in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt. Diese Form aber gehört dem normalen Propylbenzolsulfonate an. Der erste Anschuss desselben enthielt zwar auch wenig Blättchen, diese sind jedoch nach Spica[1] das Salz einer zweiten, in geringer Menge entstehenden Sulfosäure des normalen Propylbenzols und finden sich ihrer schwereren Löslichkeit halber nur im ersten Antheile der Krystallisation. Endlich wurde noch das Strontiumsalz mittelst Phosphorpentachlorid ins Sulfochlorid übergeführt und letzteres durch Ammoniak zersetzt. Das resultirende Sulfamid zeigte die von R. Meyer und Baur[2] für das n-Propylbenzolsulfamid angegebenen Eigenschaften. Es krystallisirte in Blättchen, die bei 108—110° schmolzen. (Sch.-P. des reinen Sulfamids 110°.)

Der über 155° siedende Hauptantheil der Fraction gab gleichfalls die eben beschriebenen, für das Normalpropylbenzol charakteristischen Verbindungen.

Die so constatirte Abwesenheit des Isopropylbenzols würde unter der mehrfach erwähnten Voraussetzung, dass die normale Propylgruppe unter dem Einflusse des Aluminiumchlorides eine Umlagerung erfährt, beweisen, dass die Neubildung von Kohlenwasserstoff mit einer

---

[1] Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chemie 1877, p. 374.

[2] Ann. d. Chemie 219, p. 296.

Seitenkette nicht stattgefunden hat. Die abgebauten Gruppen wären also vollständig an bereits substituirtes Benzol wiederangelagert worden, welche Erscheinung auch nicht sonderlich befremdet, wenn man sich einer Beobachtung erinnert, die Jacobsen[1] beim Aufbau der Methylhomologen gemacht hat. Auch hier erfolgt die Einführung einer Seitenkette um so leichter, je mehr Methylgruppen im Kerne bereits vorhanden sind. Wie weit diese Voraussetzungen zutreffend sind, wird die Untersuchung der folgenden Fraction zeigen.

III. Fraction S.-P. 195—225°. Den bisherigen Ergebnissen entsprechend war es vorauszusehen, dass diese Fraction aus Dipropylbenzolen bestehen würde. Eine Analyse lieferte folgende Zahlen.

0,2129 g Substanz gaben:

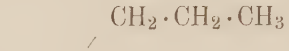
0,6923 g	CO_2 gleich	0,1888 g C
0,2118 „	H_2O „	0,02353 g H
berechnet auf $C_{12}H_{18}$:		gefunden:
C = 88,89 %		88,68 %
H = 11,11 %		11,05 %

Nachdem die Elementaranalyse das Vorhandensein von Dipropylbenzol der procentischen Zusammensetzung nach bestätigt hatte, wurde die Oxydation ausgeführt, um über die Stellung der beiden Propylgruppen Aufschluss zu erhalten. Verdünnte Salpetersäure führte zu einem Gemische mehrerer Säuren, die sich zur Trennung nicht eigneten und deshalb weiter oxydirt wurden. Die entstandenen Phtalsäuren, welche in der früher beschriebenen Weise identificirt wurden, bewiesen, dass Meta- und Paradipropylbenzol in annähernd gleicher Menge gebildet worden waren.

Nach dieser Feststellung blieb noch die wichtigste Frage, die Constitution der Propylgruppen selbst zu beantworten, übrig.

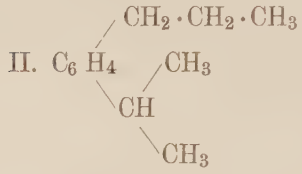
[1] Ber. d. Dt. chem. Ges. XIV, p. 2625.

Für die Para- und Metaverbindung der Dipropylbenzole sind nun je drei Constitutionsisomere möglich, nämlich:



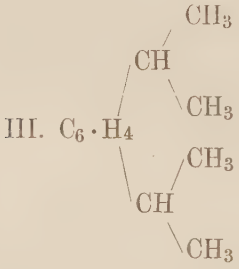
I.

Dinormalpropylbenzole.



II.

Normalpropylisopropylbenzole.



III.

Diisopropylbenzole.

Von diesen Formen war die erste, dinormale zunächst nicht zu erwarten, da die Anlagerung einer normalen Propylgruppe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nach den bereits erwähnten Arbeiten Gustavson's bezw. Kekulé und Schrötter's nicht möglich erscheint. Die Normal-Isoverbindung konnte durch Wiederanlagerung eines durch Abspaltung und Umlagerung entstandenen Isopropylrestes an bereits vorhandenes Normalpropylbenzol entstehen. Als dritte Möglichkeit konnten Diisopropylbenzole auftreten, wenn sich die Isogruppe an zuvor gebildetes Isopropylbenzol anlagerte.

Die nähere Untersuchung der Bestandtheile vorliegender Fraction bezüglich der Constitution ihrer Seitenketten bot besondere Schwierigkeiten, da mehrere der in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffe bisher nur wenig oder garnicht untersucht worden sind.

Vor der weiteren Verarbeitung wurde das Kohlenwasserstoffgemisch nochmals der fractionirten Destillation unterworfen, und zwar wurden die bis 210° übergehenden Antheile gesondert aufgefangen. In diesen mussten die wenig über 200° siedenden Diisopropylbenzole vorherrschend enthalten sein. Es konnten jedoch nur Bruchtheile eines Grammes bis 210° übergetrieben werden.

Der Hauptantheil der Fraction wurde mit starker, rauchender Schwefelsäure in der Wärme sulfurirt und aus den so gewonnenen Sulfosäuren die Bleisalze dargestellt, über deren Trennung und Unterscheidung weiter unten nähere Angaben folgen. An dieser Stelle sollen nur einige Derivate aufgezählt werden, welche von derjenigen Sulfosäure hergestellt wurden, die sich dem Parakohlenwasserstoffe angehörend erwiesen hatte.

Die Sulfosäure. Zur Darstellung der freien Sulfosäure wurde die Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft. Die Sulfosäure wurde dann mit absolutem Alkohol aufgenommen und filtrirt. Das Filtrat wurde wiederum abgedampft. Unter dem Exsiccator erstarrte die erhaltene dicke Flüssigkeit zu einer aus kleinen Nadeln bestehenden festen Krystallmasse. Die Säure ist an der Luft sehr leicht zerfliesslich und schmilzt bei 60° circa.

Das Bleisalz krystallisirte in büschelförmigen Nadelaggregaten, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich waren. Die Wasserbestimmung wurde bei etwa 130° in einer Liebig'schen Ente ausgeführt, nachdem die Substanz im Exsiccator getrocknet worden war.

Krystallwasserbestimmung:

0,2173 g Substanz gaben 0,0052 g H_2O

berechnet für:	gefunden:
1 Mol. H_2O	
2,55 %	2,44 %

Bleibestimmung:

0,2074 gr wasserfreies Salz gaben:
0,0904 g Pb SO_4 = 0,0618 g Pb

berechnet auf	gefunden:
$(C_{12}H_{17}SO_3)_2$ Pb:	
30,04 %	29,79 %

Das Calciumsalz. Die Lösung der Sulfosäure wurde mit Calciumcarbonat gesättigt, das Filtrat mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, um etwa vorhandenes Calciumsulfat abzuscheiden, und nach einigem Stehen filtrirt. Aus der stark eingedampften Lösung schieden sich beim Abkühlen grosse, glashelle rhombische Prismen ab, die an der Luft ausserordentlich schnell verwitterten. Sie wurden deshalb auf porösem Porzellan eben getrocknet und bei 150—160° eine Wasserbestimmung ausgeführt.

Krystallwasserbestimmung:

0,2540 g Substanz gaben 0,0594 g H_2O

berechnet für	gefunden:
9 Mol. H_2O:	
23,68 %	23,38 %

Das Baryumsalz krystallisirte in feinen, ziemlich schwer löslichen Nadelbüscheln.

Das Sulfamid. Das Kalksalz wurde in üblicher Weise ins Sulfochlorid übergeführt und letzteres in starkes Ammoniak eingetragen. Das Sulfamid schied sich aus heisser, wässriger Lösung in langen, sehr feinen verfilzten Nadeln, aus verdünntem Alkohol in derben Kryställchen ab, die bei 102—103° schmolzen.

Wirft man einen Blick auf die von Körner[1] und Remsen und Keiser[2] beschriebenen Derivate des p-Dinormalpropylbenzols, so kann man kaum im Zweifel sein, dass hier der nämliche Körper vorliegt.

Das Auftreten der Dinormalpropylbenzole bei dieser Reaction war jedoch so gegen alle Erwartung, dass auch ein Vergleich mit dem bisher in seinen Derivaten völlig unbekannten p-Normalpropylisopropylbenzol unbedingt erforderlich schien. Die Verbindungen des letzteren zeigen zwar grosse Aehnlichkeit mit den hier erhaltenen, jedoch sind die Luftbeständigkeit seiner Sulfosäure, die andere Krystallform des Kalksalzes, sowie dessen Eigenschaft, an der Luft nicht zu verwittern, doch Abweichungen, aus denen die Verschiedenheit der beiden Grundsubstanzen gefolgert werden muss.

Nähere Angaben über das p-Normalpropylisopropylbenzol und seine Derivate finden sich am Schlusse dieses Abschnittes.

Der unterhalb 210° übergehende Theil der Fraction gab ebenfalls die für die Dinormalpropylbenzole charakteristischen Derivate in so reichlicher Ausbeute, dass die Quantität der Isomeren, falls solche überhaupt vorhanden waren, nur gering sein konnte.

IV. Fraction, höher als 220° siedende Kohlenwasserstoffe, waren nicht genügend vorhanden, um sie weiter untersuchen zu können. Auch sei noch bemerkt, dass aus der Benzollösung des Theers keine krystallisirbaren Substanzen abgeschieden wurden.

Unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen ist demnach beim Normalpropylbenzol mit der Uebertragung der Seitenkette, die ihrerseits leicht erfolgt, keine moleculare Umlagerung derselben verbunden.

---

[1] Ann. d. Chemie 216, p. 223.

[2] Americ. chem. Journal 5, p. 162.

Hierin ist offenbar auch der Grund zu suchen, weshalb kein Cumol gefunden wurde, denn event. neu gebildetes Propylbenzol würde die normale Seitenkette enthalten.

Aus dem folgenden, bei -2^0 ausgeführten Versuche ergiebt sich, dass auch bei dieser Temperatur bereits die Uebertragung, wenn auch langsam, stattfindet.

II. Versuch.

20 g n-Propylbenzol wurden bei -2^0 während 10 Stunden mit 4,0 Aluminiumchlorid im Chlorwasserstoffstrome behandelt. Das hellgelbe, kaum fluorescirende Reactionsproduct enthielt nur etwa 2 g Dipropylbenzole. Dieselben wurden zwecks Identificirung mit rauchender Schwefelsäure sulfurirt und in Bleisulfonat übergeführt. Aus dem eingedampften Filtrate krystallisirten neben feinen Nadelaggregaten von p-Dinormalpropylbenzolsulfonat, die noch zu beschreibenden, äusserst charakteristischen Täfelchen des m-Dinormalpropylbenzoldisulfosauren Bleis, die noch durch Darstellung des Sulfamides identificirt wurden, in reichlicher Menge aus.

Zunächst soll nun gezeigt werden, dass unter gewissen Bedingungen durch Aluminiumchlorid auch die Anlagerung der normalen Propylgruppe an den Benzolkern möglich ist.

Synthese von Normalpropylbenzol mittelst der Friedel-Crafts'schen Reaction.

Die von Kekulé und Schrötter gefundene Eigenthümlichkeit des normalen Propylbromids, durch Aluminiumchlorid in die Isoverbindung umgelagert zu werden, hat Gustavson[1] eingehender studirt. Er fand, dass

[1] Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 1883 (I), 61 (Ber. d. Dt. chem. Ges. XVI, p. 958).

n-Propylbromid durch 5 Minuten langes Kochen mit 10% Aluminiumchlorid vollständig in Isopropylbromid übergeführt wird. 4% Al_2Cl_6 lagern bei Zimmertemperatur erst innerhalb eines Tages um, während mit 1% desselben auch noch nach dieser Zeit die Umlagerung unvollständig ist.

Es sei noch einmal darauf zurückgekommen, dass der vorstehend mit dem n-Propylbenzol ausgeführte (erste) Versuch mit einer reichlichen Menge Aluminiumchlorid und bei einer noch ca. 30° höher als der Siedepunkt des n-Propylbromids liegenden Temperatur ausgeführt wurde. Die Uebertragung der Propylgruppe war trotzdem ohne gleichzeitige Umlagerung erfolgt.

Der Umstand, dass die normale Propylgruppe unter directer Vermittelung des Aluminiumchlorides ohne Veränderung in Reaction treten kann, gab zu einer weiteren Betrachtung Anlass.

Die Umlagerung des n-Propylbromides erfolgt bei hoher Temperatur in kurzer Zeit, während sie bei Zimmerwärme schon so verlangsamt, dass sich vermuthen liess, man werde auch leicht zu Temperaturen gelangen können, bei denen die Einwirkung auf ein Minimum reducirt ist, oder ganz aufhört. Da ferner die Friedel-Crafts'sche Reaction schon bei niedriger Temperatur zu verlaufen pflegt, so schien es von Interesse zu versuchen, ob man bei entsprechender Abkühlung durch die Aluminiumchlorid-Synthese zum normalen Propylbenzol gelangen könne, d. h. ob durch Al_2Cl_6 auch die Einführung der n-Propylgruppe in den Benzolkern nach Analogie der Uebertragungsreaction, unter Ausschluss der Umlagerung erreichbar sei.

Je 50 g n-Propylbromid und Benzol wurden auf — 2° abgekühlt und 10 g Aluminiumchlorid hinzugefügt. Die Temperatur wurde während der ganzen Versuchsdauer gleichmässig erhalten und der Kolben zeitweilig umgeschwenkt. Nach wenigen Minuten machte sich eine schwache Salzsäureentwickelung bemerkbar, die sich unter

Bräunung der Flüssigkeit im Verlaufe einer halben Stunde bedeutend verstärkte. Als nach 5stündiger Einwirkung die Gasentwickelung bedeutend abnahm, wurde der Versuch unterbrochen, und das Reactionsgemisch in üblicher Weise zersetzt und fractionirt. Es wurden neben Benzol 16,0 g einer Fraction zwischen 154—160° und gegen 4,0 g höher siedender Producte erhalten. Die Untersuchung der Propylbenzolfraction wurde in genau derselben Weise wie p. 17 angegeben, ausgeführt. Was schon der Siedepunkt anzeigte, die vollständige Abwesenheit von Cumol nämlich, wurde durch diese Untersuchung bestätigt, indem ausschliesslich die für das normale Propylbenzol charakteristischen Derivate erhalten wurden.

Die höher siedenden Producte bestanden hauptsächlich aus Dipropylbenzolen, und zwar, wie sich erwarten liess, Dinormalpropylbenzolen. Der Nachweis wurde durch Darstellung einiger Derivate, besonders der m-Disulfonate, erbracht.

Ein zweiter Versuch führte zu demselben Resultate.

Es hat sich also gezeigt, dass bei niedriger Temperatur auch die Einführung der normalen Propylgruppe in den Benzolkern durch Aluminiumchlorid möglich ist.

Trennung von Para- und Metadinormalpropylbenzol.

Von dem durch Uebertragung der normalen Propylgruppe bei 100° entstandenen Gemische von m- und p-Dipropylbenzol ist letzteres bereits als Dinormalpropylbenzol erkannt worden. Zur Trennung von der gleichzeitig vorhandenen Metaverbindung erwiesen sich die nach folgendem Verfahren erhaltenen Bleisulfonate als besonders geeignet.

Das Gemisch der Kohlenwasserstoffe wurde mit dem doppelten Volumen starker, rauchender Schwefelsäure kräftig geschüttelt. Als die anfangs starke Erwärmung nachgelassen hatte, wurde dasselbe noch einige Zeit auf dem Wasserbade schwach erwärmt und nach dem Abkühlen in Wasser eingetragen. Die Lösung wurde mit Bleicarbonat gesättigt, abfiltrirt und eingedampft. Beim Abkühlen schieden sich gleichzeitig Nadelgruppen und Täfelchen aus. Erstere waren in geringerer Menge vorhanden und in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer löslich, während die, die Hauptmenge des Salzgemisches bildenden Täfelchen darin leicht löslich waren.

Bei den vorliegenden Mengenverhältnissen beider Salze war es zweckmässig, die Lösung sehr stark einzudampfen und nach mehrstündigem Stehen in der Kälte das in Tafeln krystallisirende Salz durch eine eben ausreichende Menge kalten Wassers auszuziehen.

Um die Stellung der Propylgruppen in den nunmehr getrennten Salzen zu ermitteln, wurden diese in die Sulfamide übergeführt und letztere im zugeschmolzenen Rohre mit concentrirter Salzsäure bei 175° zerlegt. Die so gewonnenen Kohlenwasserstoffe wurden bezugnehmend auf die Untersuchung ihres ursprünglichen Gemisches (p. 19) direct mit Chromsäuremischung oxydirt. Der aus dem in Nadeln krystallisirenden Sulfonate erhaltene Kohlenwasserstoff erwies sich durch die entstandene Terephtalsäure als ein para-Dipropylbenzol, während der den Täfelchen entsprechende Isophtalsäure lieferte und somit ein meta-Dipropylbenzol war.

Nach Analogie der Paraverbindung, deren nähere Untersuchung schon p. 21 beschrieben worden ist, war für die Metaverbindung ebenfalls die dinormale Form zu erwarten. Um sie zu identificiren, musste ein kleiner Umweg gewählt werden, da von den m-Dipropylbenzolen bisher nur die Diisoverbindung erhalten worden ist.

Bei der Einwirkung von n-Propylbromid und $Al_2 Cl_6$ auf Benzol in der Kälte wurde normales Propylbenzol erhalten. Die gleichzeitig gebildeten Dipropylbenzole lieferten neben der Paraverbindung die nachstehend beschriebenen, schön krystallisirenden Metadisulfonate.

Durch Einwirkung von Isopropylbromid und $Al_2 Cl_6$ auf normales Propylbenzol bei 0° mussten n-Propylisopropylbenzole entstehen. Aus ca. 8 g derselben konnte nach der Sulfurirung mit rauchender Schwefelsäure etc. neben dem in Nadeln krystallisirenden p-Propylisopropyl-Bleisulfonate (p. 31) nur eine sehr leicht lösliche, undeutlich krystallisirende Salzmasse herausgearbeitet werden.

Da der fragliche Meta-Kohlenwasserstoff weder hiermit, noch mit dem m-Diisopropylbenzol übereinstimmt, kann er gleichfalls nur als ein Dinormalpropylbenzol angesehen werden.

Derivate des meta-Dinormalpropylbenzols:

m-Dinormalpropylbenzoldisulfosäure.

$C_6 H_2 (C_3 H_7)_2 (SO_3 H)_2$.

Die angewandte Art der Sulfurirung hatte beim m-Dinormalpropylbenzol zu einer Disulfosäure geführt. Dieselbe krystallisirt in langgestreckten, zerfliesslichen Tafeln.

m-Dinormalpropylbenzoldisulfosaures Blei.

$C_6 H_2 (C_3 H_7)_2 (SO_3)_2 Pb + 1^1/_2 H_2O$.

Das Bleidisulfonat krystallisirt in sehr dünnen, rechteckigen Tafeln, bei denen zum Theil zwei gegenüberliegende Ecken gerade abgestumpft sind, so dass sechsseitige Krystalle entstehen. Die Auslöschungsrichtung im Stauroskop ist parallel zu den rechtwinklig auf einander stehenden Kanten. Das Salz ist leicht löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Wasser.

Krystallwasserbestimmung:

0,4817 g Substanz gaben 0,0246 g H_2O

berechnet für	gefunden:
$1^1/_2$ Mol. H_2O:	
4,87 %	5,11 %

Bleibestimmung:

0,2190 g wasserfreies Salz gaben:

0,1255 g $PbSO_4$ = 0,0857 g Pb

berechnet für	gefunden:
$C_{12}H_{16}S_2O_6Pb$:	
39,28 % Pb	39,13 % Pb.

m-Dinormalpropylbenzoldisulfosaures Baryum.

$C_6H_2(C_3H_7)_2(SO_3)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$.

Das Baryumsalz wurde durch Sättigen der Sulfosäure mit Baryumcarbonat erhalten. Es krystallisirt in kleinen, langgestreckten Täfelchen, die in Wasser leicht löslich sind.

Krystallwasserbestimmung:

0,4796 g Substanz gaben 0,0275 g H_2O

berechnet für	gefunden:
$1^1/_2$ Mol. H_2O:	
5,67 %	5,70 %

m-Dinormalpropylbenzoldisulfosaures Kalium.

Das Bleisalz wurde mit der theoretischen Menge Kaliumsulfat versetzt, abfiltrirt und eingedampft. Das Kaliumsalz krystallisirt in grossen rhombischen (?) Tafeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

m-Dinormalpropylbenzoldisulfamid.

$C_6H_2(C_3H_7)_2(SO_2NH_2)_2$.

Dieses Sulfamid krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung beim Abkühlen in sehr langen, feinen verfilzten Nadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 195° schmolzen.

Darstellung des p-Normalpropylisopropylbenzols aus p-Bromcumol.

Paternó und Spica[1] erhielten diesen Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Cumylchlorid. 220 g des letzteren lieferten aber nur 20 g des betreffenden Dipropylbenzols.

War im vorliegenden Falle als Vergleichsobject auch nur die Darstellung einer kleinen Quantität Kohlenwasserstoffs erforderlich, so schien es doch im Hinblick auf eine so geringe Ausbeute im Gegensatze zu der Kostbarkeit der Ausgangsmaterialien wohl des Versuches werth, einen anderen Weg zur Darstellung jenes Körpers zu suchen.

Mit Sicherheit konnte man darauf rechnen, den gewünschten Kohlenwasserstoff zu erhalten, falls die Fittig'sche Synthese mit p-Bromcumol und n-Propylbromid ausführbar war. Parabromcumol ist nach einer Vorschrift Jacobsen's[2] durch Bromiren von Cumol leicht in reiner Form zu beschaffen.

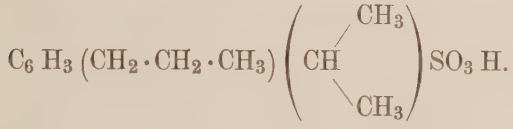
Diese Synthese ist nun in der That gelungen, jedoch gestatten die wenigen Versuche noch nicht, eine besondere Vorschrift dafür zu geben, denn der Gang der Reaction zeigte, dass dieselbe einer Verbesserung sowohl fähig als auch bedürftig sei. — Es wurde mit einem Ueberschusse an Propylbromid und Natrium gearbeitet und zwar zunächst mit dem reinen Gemische der Bromide und zweitens mit einer kleinen Verdünnung durch Benzol. In beiden Fällen blieb die Reaction auch nach Zusatz einiger Tropfen Essigaether bei gewöhnlicher Temperatur äusserst träge; sie musste durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Hierbei wurde sie dann aber so heftig, dass zeitweilige Kühlung des Kolbens erforderlich war.

---

[1] Ber. d. Dt. chem. Ges. X, p. 1746.
[2] „ „ „ „ „ XII, p. 430.

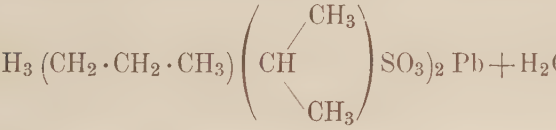
Derivate des p-Normalpropylisopropylbenzols.

p-Normalpropylisopropylbenzolsulfosäure.



Die freie Sulfosäure wurde durch Zersetzen einer Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit erhalten. Sie krystallisirt in concentrisch oder büschelförmig gruppirten Nadeln, die an der Luft nicht zerfliessen. Sch.-P. 59—60°.

p-Normalpropylisopropylbenzolsulfosaures Blei.



Dieses Bleisalz krystallisirt wie das Dinormalpropylsulfonat in mikroskopisch kleinen Nadelaggregaten und ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Krystallwasserbestimmung.

0,2872 g Substanz gaben 0,0074 g H_2O

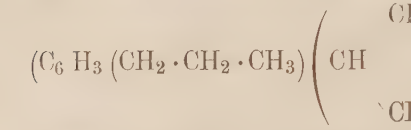
berechnet für 1 Mol. H_2O:	gefunden:
2,55 %	2,58 %

Bleibestimmung:

0,2798 g Substanz gaben 0,1226 g $PbSO_4$

berechnet für $C_{24}H_3S_2O_6Pb$:	gefunden:
30,04 %	29,96 % Pb

p-Normalpropylisopropylbenzolsulfosaures Calcium.



Das Calciumsalz krystallisirt in seidenglänzenden, sehr langen, flachen Nadeln, die zu dichten Büscheln vereinigt sind. An der Luft verwittert das Salz nur langsam und oberflächlich. Seine stauroskopische Untersuchung ergab, dass es einem schiefaxigen Krystallsysteme angehört.

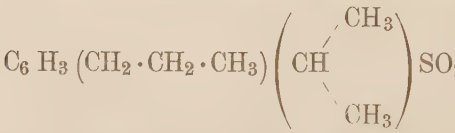
Krystallwasserbestimmung:

0,1933 g Substanz gaben	0,0421 g H_2O
berechnet für 8 Mol. H_2O:	gefunden:
21,62 %	21,78 %

p-Normalpropylisopropylbenzolsulfosaures Baryum.

Das Baryumsulfonat krystallisirt in feinen Nadelbüscheln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

p-Normalpropylisopropylbenzolsulfamid.



Das in bekannter Weise dargestellte Sulfamid krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in feinen Nadeln.

n-Butylbenzol,

Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff.

Das zur Untersuchung benutzte normale Butylbenzol wurde nach der Vorschrift Radziczewski's[1] durch Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorid und Normalpropylbromid dargestellt.

[1] Ber. d. Dt. chem. Ges. IX, p. 261.

Der Versuch wurde analog den vorhergehenden bei 100° ausgeführt. 30 g Butylbenzol lieferten während einer fünfstündigen Versuchsdauer etwa 5,5 g reines Benzol. Die nächste Fraction fiel mit dem Siedepunkte des Ausgangsmaterials ziemlich genau zusammen. Sie wurde zwischen 177° und 183° aufgefangen und betrug 7,0 g.

Sodann gingen 11,5 g Kohlenwasserstoffs zwischen 245 und 260° über. Die Analyse gab Zahlen, welche mit den für Dibutylbenzol sich berechnenden übereinstimmen.

0,1882 g Substanz gaben:

0,6105 g	CO_2	gleich	0,1665 g C
0,1998 „	H_2O	„	0,0222 „ H
berechnet auf			gefunden:
$C_{14}H_{22}$:			
C = 88,42 %			C = 88,47 %
H = 11,58 %			H = 11,80 %

Verdünnte Salpetersäure greift die Dibutylbenzole nur äusserst langsam an. Das nach 10tägigem Kochen erhaltene Säuregemisch gab bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat Iso- und Terephtalsäure.

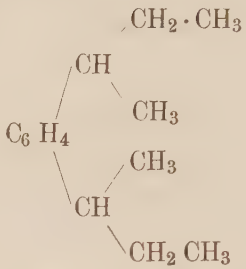
Höher siedende Producte waren nur in geringer Menge (ca. 1,5 g) entstanden. Die Entwickelung eines Gases wurde nicht bemerkbar.

Da von den vielen theoretisch möglichen Dibutylbenzolen bisher kein einziges genau untersucht worden ist, konnte die Identificirung der hier erhaltenen nicht in den Rahmen dieser Arbeit gezogen werden. Das Gesammtbild der Reaction aber macht es wahrscheinlich, dass die Zersetzung in gleicher Weise wie beim Normalpropylbenzol verlaufen ist.

Die vorliegenden Dibutylbenzole wären dann als Dinormalbutylbenzole

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\end{cases}$$

anzusprechen, während bei der directen Synthese Disecundärbutylbenzole



zu erwarten sind, denn Schramm[1] hat nachgewiesen, dass die normale Butylgruppe in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Form der secundären Gruppe angelagert wird.

Durch das sicher festgestellte Vorhandensein einer reichlichen Menge von Dibutylbenzolen wird bewiesen, dass auch die bereits vier Kohlenstoffatome enthaltende Seitenkette ohne Zersplitterung auf einen anderen Benzolkern durch Aluminiumchlorid übertragbar ist.

Die Untersuchung der vorstehenden Benzolhomologen auf ihr Verhalten gegen Aluminiumchlorid hat bei jedem derselben zu interessanten Einzelheiten geführt, die jedoch der Zusammenfassung und Verallgemeinerung nicht fähig zu sein scheinen. Ein gemeinschaftliches Resultat ist nur, dass auch längere Seitenketten leicht und ohne eine Veränderung zu erleiden, von Kern zu Kern übertragen werden können.

---

[1] Monatshefte f. Chemie IX, p. 613.

Betrachtet man die bei der Uebertragung der Seitenketten, sowie die, mittelst der Friedel-Crafts'schen Reaction direct gewonnenen Disubstitutionsproducte in Bezug auf die Stellung ihrer Seitenketten zu einander, so findet man, dass in allen Fällen Meta- und Paraverbindung gleichzeitig, wenn auch quantitativ verschieden, gebildet werden. Ueber das Auftreten von Orthoverbindungen liegen bisher nur zwei Angaben vor, deren eine, die Uhlhorn'sche Veröffentlichung[1] über die Diisopropylbenzole gelegentlich der Bearbeitung des Cumols schon eingehender betrachtet worden ist. Es hatte sich herausgestellt, dass das vermeintliche Orthodiisopropylbenzol der Parakohlenwasserstoff ist. — Die zweite Angabe bezieht sich auf das Vorkommen von ortho-Xylol. Im Jahre 1878 erhielten Ador und Rilliet[2] bei der Einwirkung von Chlormethyl und Aluminiumchlorid auf Toluol ein Gemisch von m-Xylol, mit etwa 5% p-Xylol, dagegen kein o-Xylol. Jacobsen[3] fand hingegen 1881, dass unter den von Ador und Rilliet eingehaltenen Versuchsbedingungen o-Xylol mit einigen Procenten p-Xylol und noch geringeren Mengen m-Xylol entsteht. Als Jacobsen später[4] (1885) beim Abbau von Pseudocumol nicht ortho-, sondern meta-, oder letzteres mit wenig para-Xylol gemischt, erhielt, glaubte er annehmen zu müssen, dass Ador und Rilliet's Xylolgemisch wesentlich durch Wiederabbau entstanden sei, während das seinige das Product directer Methylirung sei. Mehrfache Versuche, die er der obigen Annahme entsprechend ausführte, lieferten jedoch stets das Ador-Rilliet'sche Resultat, während er ortho-Xylol nicht wieder erhalten konnte.

Nach diesen eigenthümlichen Angaben war es von Interesse, das Verhalten des o-Xylols selbst gegen

---

[1] Cf. pag. 14.
[2] Ber. d. Dt. chem. Ges. XI, p. 1627.
[3] „ „ „ „ „ XIV, p. 2628.
[4] „ „ „ „ „ XVIII, p. 342.

Aluminiumchlorid kennen zu lernen. Der vollständigen Uebersicht halber wurde auch das p-Xylol, sowie das bereits von Jacobsen und Anschütz und Immendorff untersuchte m-Xylol unter gleichen Bedingungen der Aluminiumchloridwirkung ausgesetzt.

Ortho-Xylol,

Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff.

50 g reines, zwischen 141—143° siedendes o-Xylol wurden mit 10 g Aluminiumchlorid 6 Stunden im Chlorwasserstoffstrome auf 100° erwärmt.

Das Reactionsproduct war braungelb und fluorescirte ziemlich stark grünblau. Es betrug ca. 46 g. Gasentwickelung wurde während des Versuches nicht bemerkbar. In den Vorlagen befand sich nur etwa 1,0 g niedriger als Xylol siedender Kohlenwasserstoffe.

Vom Kolbeninhalte ging unter 133° nichts über.

I. Fraction S.-P. 133—144° = 42 g.

II. Fraction S.-P. 160—170° = 2,5 g ca.

Höher siedende Kohlenwasserstoffe und Theer waren in nur sehr geringer Menge gebildet worden.

I. Fraction S.-P. 133—144°. Die Xylolfraction wurde in folgender Weise untersucht: 9,0 g Substanz wurden mit verdünnter Salpetersäure (1:2) gegen 30 Stunden zum Sieden erhitzt. Der grösste Theil des Kohlenwasserstoffes schwamm unverändert bezw. nitrirt auf der Oberfläche. Die öligen Producte, sowie die kleinen Mengen der entstandenen Säuren konnten aus der Flüssigkeit durch Aether vollständig extrahirt werden. Die Säuren wurden dem Aether durch Schütteln mit concentrirter Natriumcarbonatlösung entzogen und aus letzterer durch Salzsäure gefällt. Die gleichzeitig erhaltenen Nitrosäuren wurden durch Zinn und Salzsäure reducirt und darauf die ein-

basischen Säuren mit Wasserdampf abdestillirt. Es konnten nur gegen 0,8 g übergetrieben werden, während die gleiche Menge an zweibasischen Säuren zurückblieb. Da der Schmelzpunkt des übergegangenen Productes auf ein Gemisch von Toluylsäuren schliessen liess, so wurden dieselben mit Kaliumpermanganat weiter oxydirt und die daraus entstandenen Phtalsäuren mit den direct gewonnenen vereinigt. Diese wurden nun in Alkali gelöst und mit Baryumchlorid versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt. Im Filtrate fand sich das leichtlösliche Baryumsalz der Isophtalsäure. Der Niederschlag war auf Ortho- und Terephtalsäure zu prüfen. Er wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und mit heissem Wasser gekocht, wobei eine weisse flockige Trübung blieb, die sich in Ammoniak auflöste. Dieselbe bestand augenscheinlich aus Terephtalsäure; ihre Menge aber war zu jeder weiteren Untersuchung viel zu gering. Aus der von der Trübung abfiltrirten Lösung konnten durch Eindampfen einige Centigramm einer Säure erhalten werden, die sich durch ihr schwerlösliches Baryumsalz und ihren bei 200° liegenden Schmelzpunkt als Orthophtalsäure erwies.

Der aus dem Aether durch Natriumcarbonat nicht entzogene Theil des Einwirkungsproductes lieferte bei vollständiger Nitrirung mit Salpeter-Schwefelsäure einen in feinen gelblichen Nadeln krystallisirenden Körper, der scharf bei 176° schmolz und in kaltem Alkohol kaum löslich war. Diese Eigenschaften charakterisiren denselben zur Genüge als das Trinitroderivat des m-Xylols.

Nach obigem Versuche enthält die Fraction neben m-Xylol eine kleine Menge o-Xylol und sehr wenig p-Xylol.

Zweitens wurde die Fraction noch nach einer von Jacobsen[1] zur Trennung der Xylole angegebenen Methode geprüft. Das zu untersuchende Xylolgemisch wird zunächst in die Baryumsalze seiner Sulfosäuren übergeführt. Aus

[1] Ber. d. Dt. chem. Ges. XI, p. 20.

der filtrirten Lösung scheidet sich beim Eindampfen das Parasulfonat krustenförmig ab. Später krystallisirt ein Gemisch von o- und m-Baryumsalzen aus. Diese sind jedoch nicht trennbar, sondern müssen in die Sulfamide übergeführt werden, deren verschiedene Löslichkeit in Alkohol ihre Trennung ermöglicht.

Im vorliegenden Falle konnte in dem aus 20 g Kohlenwasserstoffgemisch erhaltenen Salzgemenge die Paraverbindung nicht ermittelt werden. Aus 15 g der Sulfamide wurden durch wiederholte, sorgfältige fractionirte Krystallisation aus absol. Alkohol 1,4 g eines in grossen Prismen krystallisirenden Sulfamides erhalten, das nach noch mehrmaligem Umkrystallisiren den für das o-Xylolsulfamid angegebenen Schmelzpunkt 144° zeigte.

Das Resultat stimmt demnach im Wesentlichen mit dem durch die Oxydation erhaltenen überein, indem aus beiden hervorgeht, dass die Xylolfraction, welche mehr als $^4/_5$ der angewandten Substanz betrug, zum grössten Theile aus m-Xylol bestand.

II. Fraction S.-P. 160—170°. Die ausserordentlich charakteristischen Derivate der Trimethylbenzole, aus welchen diese Fraction besteht, ermöglichen selbst bei Anwendung sehr kleiner Mengen Materials eine ebenso scharfe Unterscheidung wie sichere Trennung. Das vorliegende Gemisch konnte nach der Methode Jacobsen's[1] durch die ungleiche Löslichkeit der Sulfamide in Alkohol leicht getrennt werden. Aus der Lösung wurden zunächst wasserhelle, isolirte Krystalle von Pseudocumolsulfamid, Sch.-P. 175° erhalten. Erst nachdem alles Pseudocumolsulfamid auskrystallisirt war, traten die langen, asbestähnlichen Nadeln des Mesitylensulfamids auf, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser genau bei 141° schmolzen.

[1] Ann. d. Chemie 184, p. 185.

Die Mengenverhältnisse der Sulfamide zeigten, dass die Fraction hauptsächlich Pseudocumol und in geringerer Menge Mesitylen enthielt.

Das dritte Trimethylbenzol (Hemimellithol) wurde übereinstimmend mit den bisherigen Erfahrungen auch hier nicht aufgefunden.

Para-Xylol,

Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff.

Auf 60 g absolut reines p-Xylol wurde mit 12 g Aluminiumchlorid unter den bekannten Versuchsbedingungen eingewirkt.

Das braungelbe Reactionsproduct, 57,0 g betragend, fluorescirte kaum gelblich und hinterliess beim Destilliren im Vacuum nur wenige Tropfen theeriger Substanz. Neben etwa 1 g niedriger als Xylol siedender Kohlenwasserstoffe wurden erhalten:

I. Fraction S.-P. 133—142° = 50 g.
II. Fraction S.-P. 160—170° = 2 g.

Höher als 170° siedende Producte waren in minimaler Menge vorhanden. Die Entwickelung eines Gases trat auch bei dieser Zersetzung nicht auf.

I. Fraction S.-P. 133—142°. Zur Untersuchung der Xylole wurde zunächst eine Oxydation in gleicher Weise wie beim o-Xylol ausgeführt. 8 g der Fraction lieferten neben viel unveränderter bezw. nitrirter Substanz ca. 2 g einer in feinen Nadeln krystallisirenden einbasischen Säure, die bei 172° und nach einmaligem Umkrystallisiren bei 175° schmolz. Es lag somit fast reine p-Toluylsäure vor, was noch durch ihre weitere Oxydation zu Terephtalsäure bestätigt wurde. Ausser etwas direct entstandener Terephtalsäure war nur noch Isophtalsäure gebildet worden.

Der nicht oxydirte, ölige Rückstand lieferte, wie beim o-Xylol, durch weitere Nitrirung das bei 176° schmelzende Trinitrometaxylol.

Ferner wurde die Jacobsen'sche Trennungsmethode durch concentrirte Schwefelsäure[1] versucht, wobei das p-Xylol selbst in der Wärme bis auf Spuren ungelöst bleiben soll.

20,0 g des nachweislich eine grössere Menge p-Xylol enthaltenden Gemisches wurden hingegen durch kräftiges Schütteln mit dem 3fachen Volumen chem. reiner conc. Schwefelsäure in wenigen Minuten unter mässiger Erwärmung klar gelöst.

Hierauf wurde reines, krystallisirbares p-Xylol in gleicher Weise mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt. Auch dieses löste sich entgegen der Angabe Jacobsen's ohne jedweden Rückstand auf.

Da nun diese Art der Trennung, welche ursprünglich an Rohxylolen ausgearbeitet worden ist, für das vorliegende Gemenge reiner Xylole nicht verwendet werden konnte, so wurden die Baryumsulfonate derselben hergestellt. 12,0 g derselben konnten annähernd in 4 g schwer lösliches p-xylolsulfosaures Baryum und 7 g m-Xylolsulfonat zerlegt werden.

Um noch einen weiteren Anhaltspunkt über die Mengenverhältnisse beider Xylole zu gewinnen, wurden 2,5 g der Fraction mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure in der Wärme nitrirt. Das bei 137° schmelzende Trinitro-p-Xylol ist durch seine grössere Löslichkeit in Alkohol von der Metaverbindung leicht trennbar. Es wurden erhalten 2,0 g Trinitro-m-xylol und 1,4 g Trinitro-p-xylol, sowie eine kleine Menge niederer Nitrirungsproducte.

Wenn auch die, durch obige Versuche erlangten Zahlen nur annähernd richtige sind, so be-

[1] Ber. d. Dt. chem. Ges. X, p. 1009.

weisen sie dennoch, dass mehr als die Hälfte des angewandten p-Xylols in meta-Xylol umgewandelt worden ist.

Fraction 160—170°. Diese Fraction wurde in der beim o-Xylol angegebenen Art untersucht. Auch hier fand sich Pseudocumol in grösserer, Mesitylen in geringerer Menge vor.

Meta-Xylol.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf m-Xylol ist bereits von Anschütz und Immendorff, sowie Jacobsen untersucht worden. In beiden Fällen wurde ohne gleichzeitige Anwendung von Clorwasserstoff und beim Siedepunkte des m-Xylols bezw. einer demselben naheliegenden Temperatur gearbeitet. Dabei wurden neben m-Xylol folgende Körper erhalten: Benzol, Toluol, Pseudocumol, Mesitylen und Durol. Jacobsen erhielt überdies eine schwache Entwickelung von Chlormethyl und konnte kein p-Xylol nachweisen, während Anschütz und Immendorff letzteren Körper auffanden, aber von einer Chlormethylentwickelung nichts erwähnen.

Theils um das m-Xylol unter den bisher benutzten Versuchsbedingungen zu prüfen, theils durch die genannten Differenzen, wurde ich veranlasst, auch diesen Kohlenwasserstoff noch einmal der Aluminiumchloridwirkung zu unterwerfen.

Von einer grösseren Quantität reinen m-Xylols S.-P. 137—38° wurden zunächst 10,0 g während 30 Stunden mit verdünnter Salpetersäure (1:2) zum schwachen Sieden erhitzt. Nachdem sich das Präparat den Oxydationsproducten zufolge als völlig frei von Isomeren erwiesen hatte, wurden 70,0 g desselben in bekannter Weise der Wirkung des Aluminiumchlorides ausgesetzt. Eine Gasentwickelung fand hierbei nicht statt. Das Reactions-

product war braungelb und fluorescirte kaum. Es lieferte ca. 2 g niedriger siedende Producte, 55 g Xylole, etwa 4 g Trimethylbenzole und geringe Mengen hochsiedender Substanzen.

I. Durch Oxydation der Xylolfraction wurden aus 15,0 g derselben, neben etwas Isophtalsäure und m-Toluylsäure, auch 0,15 g reiner, bei 176—177° schmelzender p-Toluylsäure erhalten.

Es war somit aus reinem m-Xylol bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff, para-Xylol in geringer Menge gebildet worden.

II. Die Trimethylbenzolfraction bestand auch in diesem Falle aus Mesitylen und Pseudocumol, jedoch quantitativ verschieden von den beiden vorhergehenden Versuchen. Es war hier in überwiegender Menge Mesitylen gebildet worden.

Die Quantität der Trimethylbenzole entspricht bei allen drei Versuchen annähernd derjenigen des gleichzeitig gebildeten Benzols und ausserdem stehen die Mengenverhältnisse derselben in augenscheinlicher Beziehung zu der Constitution desjenigen Xylols, bei dessen Zersetzung sie entstanden sind. Beim o- und p-Xylol war Pseudocumol in grösserer Menge gebildet worden, während beim m-Xylol Mesitylen vorherrschte.

In den Xylolfractionen vom o- und m-Xylolversuche wurden kleine Mengen p-Xylol gefunden, dessen Entstehen durch Abbau von Pseudocumol oder Wiederaufbau aus Toluol wohl verständlich ist. Auch die Bildung von m-Xylol ist bis zu einem gewissen Grade in gleicher Weise erklärbar.

Das Entstehen des m-Xylols aus seinen beiden Isomeren in verhältnissmässig so grossen Mengen, wie sie bei den vorstehenden Versuchen erhalten wurden, findet jedoch durch obige Form keine ungezwungene Erklärung.

Gegen die Entstehung durch Wiederaufbau aus Toluol sprechen folgende Gründe: Jacobsen hat nachgewiesen, dass die Methylirung um so leichter erfolgt, je höher das Benzol bereits methylirt ist. Eine Ausnahme von diesem Satze ist bisher nicht nachgewiesen worden und es wäre demnach bei der Zersetzung von Xylolen, selbst bei Gegenwart von etwas Toluol hauptsächlich die Bildung von Trimethylbenzolen und Toluol zu erwarten, was für das m-Xylol auch wiederholt nachgewiesen worden ist.

Denkt man sich dagegen das m-Xylol durch Abbau von Trimethylbenzol entstanden, so würde bei der zunächst erforderlichen Bildung des letzteren ein Drittel bis die Hälfte des zersetzten Xylols unter Entstehung von Benzol bezw. Toluol hierzu verbraucht werden und ausserdem müssten reichlich höhere Homologe auftreten, wie dies aus den directen Abbauversuchen von Trimethylbenzolen hervorgeht. Höhere Homologe sowohl wie Toluol und Benzol wurden aber nur in spärlicher Menge gefunden. Die Quantität des erhaltenen Xylols, welches sich zum grössten Theile als verschieden von dem Versuchsmaterial erwies, war hingegen so bedeutend, dass nur noch die Annahme übrig bleibt, die Veränderung habe ohne Bildung von Zwischenproducten im Xylolmoleküle selbst stattgefunden.

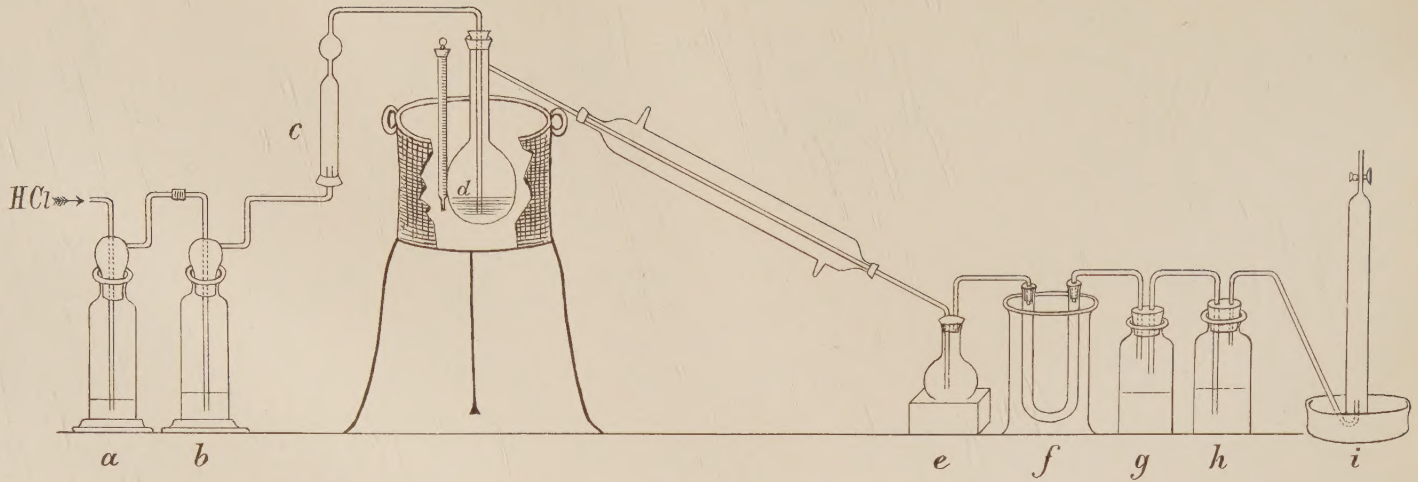
Demnach wird durch die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf o-Xylol und p-Xylol eine moleculare Ortsumlagerung der Methylgruppen unter Bildung von m-Xylol veranlasst. Nebenher verläuft ungleich langsamer die gewöhnliche Auf- und Abbaureaction.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Universitäts-Laboratorium zu Rostock ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und Herrn Professor Dr. A. Töhl, von dem ich die Anregung zu obigem Thema erhielt, gestatte ich mir an dieser Stelle für die förderlichen Rathschläge, mit denen sie mich bei dieser Arbeit unterstützten, sowie für das mir stets bezeigte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Rostock, im März 1891.

Robert Heise.


HCl
c
d
a
b
e
f
g
h
i